

# MÚZEUMI FÜZETEK

## MITTEILUNGEN AUS DER MINERALOGISCH- GEOLOGISCHEN SAMMLUNG DES SIEBENBÜRGISCHEN NATIONALMUSEUMS.

REDIGIERT VON DR. JULIUS von SZÁDECZKY.

---

III. Bd.

1916.

Nr. 2.

---

### Cuprit, Azurit und Malachit von Bélavár, Torda-Aranyoser Komitat.

Von: DR. SIEGMUND von SZENTPÉTERY.

Auf einem meiner Ausflüge, die ich im Sommer 1913 in der Gegend von Alsószolcsva unternahm, gelangte ich auch auf das Gebiet der Gemeinde Bélavár, wo westlich vom Dorfe im *Valea Ursului*, am Fusse des Gyalu Mik kupferhältige Mineralien vorkommen. Da ich dem unangenehmen, regnerischen Wetter zum Trotz ziemlich viel Material sammelte, so will ich im Folgenden kurz über dieses, bisher in der Literatur nicht bekannte Vorkommen berichten.

Das Vorkommen befindet sich in kristallinem Schiefer, der gerade an dieser Stelle ausserordentlich stark zerklüftet und so sehr zersetzt ist, dass seine ursprüngliche Natur meist nur auf Grund von Untersuchungen im Laboratorium feststellbar ist. Derartige Untersuchungen zeigen, dass hier graphitreiche Schiefer vorherrschen: Graphitschiefer, Muskovitschiefer mit Graphit, sowie graphitführender Glimmerquarzit; aber es kommen auch reiner Muskovitglimmerschiefer und Quarzit vor. In der Nähe der erwähnten Fundstelle sammelte ich Quarzit und kristallinen Kalk, welche sehr steil: durchschnittlich unter 50°—80° gegen NW fallen. LUDWIG ROTH von TELEGD erwähnt in seinem geologischen Aufnahmebericht aus dem Jahre 1899<sup>1</sup> in dieser Gegend vorkommenden „graphit — und glimmerreichen Quarzit“, „serizitischen Schiefer“ „granathältigen Gneis“, welche unter 75° gegen WNW fallen, aus dem nahen Valea Szegás dagegen beschreibt er „serizitischen Granatglimmerschiefer“ und „amphibolhaltigen Glimmergneis“.

---

<sup>1</sup> 1899-er Jahresbericht der k. ung. geolog. Reichsanstalt. P. 61—62. Budapest.

In den gesammelten Gesteinsexemplaren ist ausser sehr reichlichem *Limonit* der *Malachit* am stärksten vertreten, *Azurit* ist schon bedeutend weniger und *Cuprit* mit freiem Auge nur bei genauer Untersuchung gerade noch feststellbar.

Der *Cuprit* ist zum grössten Teile in Karbonate so sehr umgewandelt, dass er manchmal nur in Form einzelner zerrissener Äderchen in den Malachithaufen oder — schichten sichtbar ist. Seine Ausbildung ist im allgemeinen sehr feinkörnig, oder derb. Insbesondere an der Oberfläche ist er umgewandelt, was sich vornehmlich an einzelnen traubenförmigen Malachitklumpen gut beobachten lässt, an denen nach Abbröckelung der obersten Teile meistens sogleich die stark metalligrote Farbe des *Cuprit* erscheint. Der *Cuprit* bildete sich also ursprünglich auch in Trauben — oder Blumenform (Kupferblumen). Auch der Fall kommt vor, dass der *Cuprit* in *Azurit*klumpen eingebettet liegt. Im Innern eines höchst interessanten kleinen Nestes ist der winzige *Cuprit*kern noch zu erkennen; derselbe wird von *Azurit* umgeben, dieser wieder von *Malachit* und das ganze ist von *Limonit* eingehüllt. Jedoch in den meisten Fällen berührt sich der *Malachit* mit dem *Cuprit*.

Unter dem Mikroskop finden wir in den mannigfaltig gestalteten, lebhaft karminrot oder kupferrot gefärbten *Cuprit*partien auch ziemlich viel *Chalkopyrit*, in Form von sehr stark metallglänzenden rötlichgelben Körnern. Die körnige Beschaffenheit des *Cuprit* ist unter dem Mikroskop nur an wenigen Stellen wahrnehmbar, meistens erscheint er als ein ineinanderfliessendes vielverzweigtes Gebilde. In den Lücken des an grösseren Stellen zusammenhängenden *Cuprit* befinden sich auch *Azurit*kristalle, an den meisten Stellen aber füllt *Malachit* diese Lücken aus, welche letzterer auch die aus *Cuprit* bestehenden Partien umgibt. Es ist bemerkenswert, dass der *Cuprit* häufig auch in Gesellschaft von *Magnetit* vorkommt, teils in der Art, dass der *Magnetit* stellenweise vorherrscht und der *Cuprit* in ihm nur in Form von verstreuten Körnern zu sehen ist, teils umgekehrt. Letzteres ist der häufigere Fall. Zwischen dem *Cuprit* und dem in ihm befindlichen *Magnetit*korn befindet sich manchmal auch eine dünne *Malachit*membrane. Noch häufiger findet man den *Cuprit* in sehr inniger Verbindung mit *Limonit* (Ziegelerz).

Wo der *Cuprit* in grösserer Menge vorkommt, dort schliesst er auch Bestandteile des kristallinen Schiefers in sich ein.

Der *Azurit* bildete sich in den meisten Fällen in den Hohlräumen, die in diesen Gesteinen sehr häufig sind; er ist an die Wände dieser Geoden angewachsen und erfüllt sie teilweise oder

ganz. Was sein Vorkommen betrifft, ist das das Wesentliche, dass er mit wenigen Ausnahmen stets in Form von Kristallen auftritt, deren Grösse aber in der Regel nur unter dem Mikroskope zu messen ist und 1 mm. nur selten erreicht. Die Kristalle, besonders die kleinen, sind so dicht neben einander, dass die einzelnen Individuen makroskopisch nicht auszunehmen sind. Die grösseren, stark glitzern- den sind vielfach miteinander verwachsen, dann meist zu trauben- förmigen Aggregaten, welche sich von dem aus ungefähr gleich grossen Kristallen bestehenden Überzug des Hohlraumes abheben. Sehr interessant sind die den Azurithaufen aufsitzenden kleinen Malachitkügelchen, welche stellenweise an der Oberfläche so zahl- reich auftreten, dass sie den Azurit ganz bedecken. Der Azurit kommt auch in dem schwammigen, zelligen Limonit vor, wo er hauptsächlich aus isolierten, gleichsam eingewachsenen Kristallhaufen besteht, die oft mit geringer Mühe frei gemacht werden können. An solchen Stellen findet man die bestausgebildeten und auch optisch am leichtesten untersuchbaren Kriställchen.

Ausser dem Vorkommen in Drusenform findet sich der Azurit noch in vielerlei Gestalt; so in einem Muskovitquarzitexemplare in Form von kreuz und quer gehenden dünnen Adern, stellenweise nur im Innern der Äderchen sichtbar, während der äusserer Teil der Adern aus Malachit besteht; in anderem Falle jedoch fast die ganze, oder die ganze Aderausfüllung in Malachit umgewandelt ist. An solchen Stellen ist der Azurit am feinkörnigsten. Interessant ist an einer Stelle sein Verhältnis zum Magnetit, mit dem er förmlich verwachsen ist, in der Art, dass in den Lücken des zusammenhän- genden Magnetits nur ganz kleine Teile der auf Strecken von 0.2—0.6 mm. gleichzeitig auslöschenden Azuritkristalle sichtbar werden. Daneben befinden sich ziegelerz-artige Cupritreste. Anders- wo herrscht der Azurit vor, der Magnetit dagegen findet sich in ihm in sehr kleinen, dicht gedrängten Körnern; wenig Ziegelerz fehlt auch hier nicht. In einem Gesteinsexemplar bildet der Azurit das Bindemittel zwischen den zertrümmerten Mineralien des Gesteines, hier kommen auch von Cuprit umgebene Chalkopyritkörner vor.

Der Azurit ist makroskopisch dunkelblau oder schwärzlichblau, besonders dort, wo der Beschlag des Hohlraumes aus ganz. kleinen Kristallen besteht; wo die Kristalle etwas grösser sind, dort sind sie heller blau und durchscheinend. Unter dem Mikroskop ist er stark blau, nur dort, wo die Umwandlung in Malachit beginnt, blasser, sogar von grünlichblauer Farbe. Die Kristalle sind vornehmlich zu breiteren Plättchen, oder fast isometrischen Körnern ausgebildet, beson-

ders dort, wo sie in Limonit eingebettet vorkommen. Wo der Azurit sich in Geoden gebildet hat, dort bekleidet er in Form von dünneren Platten im Grossen und Ganzen strahlenförmig die Höhlung. Bei der Ausfüllung der kleinen Geoden kommt auch der Fall vor, dass die von radial gestellten Plättchen umgebene Höhlung ganz ausgefüllt ist, u. zw. von einem, oder mehreren Kristallen. Zuweilen tritt der Azurit auch in Gestalt sehr dünner nadelförmiger Fäden und Fasern auf und diese meist winzigen Kriställchen bilden miteinander verwoben sehr mannigfaltige, unregelmässige Haufen von Sphärolithen. Endlich kommt er sehr spärlich in unendlich kleinen Körnern, förmlich erdig, vor.

In den zuletzt erwähnten Fällen ist der Azurit überall in Umwandlung begriffen und wahrscheinlich steht sein Zerfall in dünne Fäden, Fasern und kleine Körner gerade mit der Umwandlung in Malachit im Zusammenhang. So kann man z. B. stellenweise gut sehen, dass grössere Azuritkörner an den Rändern zerfasern und in faserigen Malachit übergehen.

Bei all diesen Vorkommen ist die Gestalt des Azurit sogar in den bestausgebildeten Kristallen nicht idiomorph, in den Drusen sind die in den Hohlraum eindringenden Enden noch ziemlich gut begrenzt, aber sonstwo sind sie schon wegen der vielfachen Verwachsung von unregelmässiger Gestalt. Noch am ehesten nähert er sich idiomorpher Gestalt an solchen vereinzelter Stellen, wo in der erwähnten drusigen Ausbildung in dem von radial gestellten Plättchen umgebenen Hohlraum ein einziger Kristall sich entwickelte. Derartige Kristalle bilden gedrungene Säulen, zuweilen mit Endflächen. Bei den vielfachen Verwachsungen ist keine Regelmässigkeit feststellbar, die Verwachsungsfläche ist in den meisten Fällen unregelmässig gekrümmt, gebogen, nur vereinzelt gerade; diese gerade Verwachsungslinie ist in einigen bestimmbarer Fällen parallel zu  $n_m$ . Der Pleochroismus ist ziemlich stark:  $n_g$  = violettblau,  $n_m$  = hellblau,  $n_p$  = dunklerblau. Die Doppelbrechungsfarbe ist recht hoch, im normalen 30  $\mu$  dicken Dünnschliff geht sie in Schnitten normal zu  $n_g$  bis zum Grün II-ter Ordnung ( $n_m - n_p$  ist also ca 0.025), in Schnitten normal zu  $n_p$ , aber bis zum Grünlichblau III-er Ordnung ( $n_g - n_m$  ist also ca 0.040—0.45) hinauf. Die höchste Doppelbrechungsfarbe (senkrecht zu  $n_m$ ) ist höher als die Farben IV-ter Ordnung und war nicht näher zu bestimmen.

Der Malachit ist, im Gegensatz zum Azurit, meistens von kryptokristallinem Aufbau, in grösseren, makroskopisch sichtbaren Kristallen überhaupt nicht zu finden. An Quantität übertrifft den

Cuprit und Azurit um das Vielfache. Seine gewöhnliche Erscheinungsform ist die, dass er den Cuprit und Azurit überzieht, auf deren Oberfläche er entweder eine sehr feine Rinde bildet, oder auf dieselben in verschiedenen Pseudomorphosen: stengelig, vielästig, nierenförmig oder kugelig aufgewachsen ist. Oft erscheint er auch in Form von Schichtchen, konkordant mit der Schichtung des Muttergesteines, häufiger in verschieden gerichteten Adern, an deren Treffpunkten er sich zu grösseren Aggregaten anhäuft.

Sein mikroskopisches Bild ist sehr abwechslungsreich. Meistens ist er von sehr dichter Struktur, nur mit den allergrössten Vergrösserungen kann man stellenweise das Nähere seiner körnigen oder faserigen Natur wahrnehmen. Oft tritt er dann mit Limonit und grauen tonigen Produkten vermischt auf. Eine häufige Erscheinungsform ist auch die entschieden faserige. In diesem Falle ist er teils unregelmässig faserig, oder er bildet gar nadelförmige Bündel, garbenförmige Haufen, teils ist er strahlig, oft kugelig—schalig sogar in den einzelnen dünnen Aderfüllungen. Manchmal löschen die einzelnen Sphärolithe mit regelrechtem schwarzen Kreuz aus und wir sehen wegen der hohen Doppelbrechungsfarbe in einzelnen Fällen, hauptsächlich bei tiefer Einstellung um das schwarze Kreuz herum ein dem Achsenbild der optisch einachsigen Mineralien vollständig gleiches farbiges Ringsystem. Der Grund hiervon kann die doppelte Struktur: die konzentrisch-schalige und radial-faserige sein. Je grösser die Zahl der Schalen ist, desto zahlreicher sind die farbigen Ringe. Die Farbenskala, die mit der NEWTON'schen Reihe übereinstimmt, kann an den am besten entwickelten schalig-strahligen Sphärolithen bis zu den Farben IV-ter Ordnung gut verfolgt werden.<sup>1</sup>

Nur sehr selten, hauptsächlich an den Wänden der einzelnen Hohlräume kommt der Malachit in Kristallen vor. In den gesammelten Dünnschliffen habe ich kaum einige gefunden, von denen der grösste bei 60  $\mu$  Dicke 0.3 mm. lang war. Von seinen näheren optischen Eigenschaften konnte ich die folgenden feststellen:  $n_p$  bildet mit der Richtung der Längsachse einen Winkel von  $12^\circ$ ; Pleochroismus: nach der Quere ( $n_g$ ) = grün, nach der Länge ( $n_p$ ) = sehr blass grünlichgelb.

---

<sup>1</sup> Eine ähnliche Erscheinung erwähnt dr. HANS WESTPHAL ganz kurz aus den „Kupfererz—pegmatiten“ von Otjozonjat. (Z. f. prakt. Geol. XXII. 409.)

Was nun die Paragenesis dieser kupferhaltigen Mineralien betrifft, so ist es bereits auf Grund der Gesagten klar, dass aus dem ursprünglichen Sulfiderz (Chalkopyrit) teils Cuprit, teils ein Eisenerz geworden ist. Bei der Bestimmung der Qualität des Eisenerzes muss man in Betracht ziehen, dass einerseits der Limonit vorherrscht und an den meisten Stellen vornehmlich mit dem Malachit sich berührt, andererseits aber der auch in ziemlicher Menge, stellenweise sogar massenhaft auftretende Magnetit gleichfalls in sehr engen Beziehungen zum Cuprit und besonders zum Azurit steht. Aus dem Cuprit ist im Verlaufe der weiteren Umwandlung Azurit und Malachit geworden. Ein Teil des Malachit ist daher ein mit dem Azurit gleichalteriges Gebilde, aber Malachit ist auch aus dem Azurit selbst entstanden, was sich mit freiem Auge an den Gesteins-exemplaren sowie unter dem Mikroskop in den Dünnschliffen an sehr schönen Beispielen beobachten lässt. Die unmittelbare Umwandlung von Kupferkarbonat aus dem ursprünglichen Kupfersulfid kann man an diesen, von der äusseren Oberfläche gebrochenen Gesteins-exemplaren nicht nachweisen. Dagegen ist es möglich, dass diejenigen Azurithaufen, welche in Limonit eingebettet oder mit Magnetit verwachsen sind, direkt aus Kupfersulfid entstanden sind.

Bezüglich der Literatur der beschriebenen Mineralien finden wir, dass alle Autoren im allgemeinen darin übereinstimmen, dass die Kupferkarbonate in der Tiefe gewöhnlich mit Kupfersulfiden (Chalkopyrit, Bornit u. s. w.) in Verbindung stehen. Aus den Kupfersulfiden bildet sich der Cuprit, bei Anwesenheit von Kohlensäure der Azurit und Malachit. Die Umbildung wird immer von Limonit begleitet. Was die Sukzession von Azurit und Malachit betrifft, gehen die Meinungen stark auseinander. So, um einige Beispiele zu nennen, teilt Dr. F. WIBEL 1873 mit<sup>1</sup>, dass im Laufe seiner Versuche an in einer verschlossenen Glasröhre befindlichem Malachit, den er aus kleinen Marmorstückchen und schwefelsaurem Kupfer unter hoher Temperatur gewonnen hatte sich, nach dem Erkalten im Verlauf einiger Monate dunkelblaue Kristalle bildeten, die er, obwohl er sie näher nicht untersuchen konnte, für Azurit hielt. Diese seine Meinung: „der Azurit bildet sich aus Malachit durch Kohlensäure--Aufnahme und Wasser--Abgabe bei Gegenwart gespannter Kohlensäure und eines Wasser entziehenden Mittels in gewöhnlicher Temperatur“, entwickelte er auch theoretisch, und hält bei den wichtigsten Kupfererzvorkommen (Sibirien, Chessy,

---

<sup>1</sup> N. Jb. 1873. p. 242.



Saalfeld u. s. w.) den Malachit für das Ursprungsmineral des Azurit. L. BUCHRUCKER<sup>1</sup> behauptet bei Beschreibung der Leoganger Erz-lagerstätte entschieden, dass der Azurit sich aus dem Malachit gebildet hat, da ja doch die kleinen Kristallgruppen des Azurit manchmal rindenförmig auf dem Malachit sitzen.

HILLS<sup>2</sup> erklärt die Tatsache, dass der Azurit auf dem Malachit oft eine Rinde bildet, damit, dass die Umbildung des ursprünglichen Azurit dort beginnt, wo sich seine Kristalle und Kristallgruppen mit dem Muttergestein berühren, und sich von hier aus radial gegen die Oberfläche zu verbreitet. Die Oberfläche bleibt oft unverändert und so bildet an solchen Stellen der Malachit den inneren Kern, der Azurit aber die äussere Rinde. Ähnliche Umbildungen habe ich auch selbst an den Bélavärer Kupferkarbonatdrüsen beobachtet, wo der in den Hohlraum hineinragende Teil der aufgewachsenen Azuritkristallgruppen noch unverändert ist, während der gegen das Muttergestein zu gelegene schon in Umbildung begriffen, oder gar schon zu Malachit umgewandelt ist. Ein ebensolches Bild bieten uns die erwähnten dünnen Spaltenausfüllungen. DÖLL stellt an den Kupferkarbonaten von Chessy<sup>3</sup> eine ziemlich verwickelte Paragenesis fest: 1. der Azurit kristallisiert in den Spalten und Drüsen aus, 2. er wandelt sich in strahligen Malachit um, 3. der Malachit ist von der Oberfläche ausgehend z. T. zum Azurit geworden, 4. der Azurit der zweiten Generation setzt sich in faserigen Malachit um. Diese verwickelte Sukzession ist jedoch mit Hilfe der HILLS'schen Theorie auch viel einfacher zu erklären. Es sei bemerkt, dass DÖLL an dem untersuchten Material auch Spuren von Cuprit erwähnt.

Was diese Verhältnisse anbetrifft, ist am wichtigsten die Beobachtung und das Versuchsergebniss von F. MILLOSEVICH.<sup>4</sup> Er wiess nach,

<sup>1</sup> Z. f. Kr. XIX. p. 152. u. 166.

<sup>2</sup> Proc. Colorado Sci. Soc. 1890. 3. Ref. Z. f. Kr. XXII. 311.

<sup>3</sup> Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien, 1899. p. 88.

<sup>4</sup> Atti Reale Acad. dei Lincei. Roma, 2. 1906. Ref. Z. f. Kr. XLIV. 638 und N. Jb. 1908. II. 16 MILLOSEVICH gab in eine Glasröhre Kupferchlorid ( $\text{Cu Cl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ ), hierauf eine 1 cm. dicke Kaolinschicht, hierauf wieder Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$ ), schmolz die Röhre zu und erhitzte sie. Vonden in Folge der Erwärmung entstandenen Lösungen diffundiert die Kupferlösung schneller durch die Kaolinschicht. An der Grenze zwischen Natriumkarbonat und Kaolin bildet sich bei Erhitzung auf 70° Malachit, wenn sich dagegen die Temperatur über 75° erhebt, entstand sofort Azurit aus der Kupferlösung über dem Natriumkarbonat. Wenn nun die Temperatur sinkt, so schreitet die Malachitbildung weiter fort, die Azuritbildung dagegen hört nicht nur auf, sondern der Azurit selbst wandelt sich auch allmählich in Malachit um.

dass ein Teil des Malachit in den sardinischen Kupfererzvorkommen mit dem Azurit gleichalterig ist, sich unabhängig von ihm aus Kupfersulfid gebildet hat, ein anderer Teil dagegen aus dem Azurit entstanden ist, so dass diese beiden basischen Kupferkarbonate nur zum Teil gleichalterig sind. Die Tatsache, dass an den Kupfererzlagerstätten der Malachit im allgemeinen ein weit häufigeres Mineral ist, wie der Azurit, erklärt er damit, dass er viel beständiger ist und sehr leicht aus Azurit entsteht. In einer ganzen Serie von Versuchen hat er bewiesen, dass beim Zerfall von Kupferverbindungen unter Anwesenheit von Kohlensäure Azurit sich nur bei hoher Temperatur ( $75^{\circ}$ – $85^{\circ}$ ) bildet, während bei gewöhnlicher Temperatur Malachit entsteht und der Azurit sich gleichfalls in denselben umsetzt. Mit seinen Beobachtungen und Experimenten brachte er dann die oben erwähnte Ansicht von WIBEL endgültig zu Fall, obwohl auch er es nicht für ganz ausgeschlossen hält, dass sich unter gewissen Umständen Azurit aus Malachit bilden könne, wenn dies auch in der Natur eine äusserst seltene Erscheinung sei. MILOSEVICH stellte später<sup>1</sup> auch bei normaler Temperatur Azurit aus Marmorstaub, kohlensauerem Wasser und Kupfersulfat dar und zwar den Azurit aus ca. doppelt so stark verdünnter Lösung, wie den Malachit und kam zu dem Ergebnis, dass zur Darstellung des Azurit ein grösserer Überschuss von  $\text{CaCO}_3$  nötig ist.

Auf Grund dieser und anderer Experimente und Beobachtungen hat HIMMELBAUER<sup>2</sup> die Tatsache festgestellt, dass „der Azurit dem Malachit gegenüber unter normalen Verhältnissen nicht beständig ist“ und dass die Bildung von Azurit aus Malachit „sehr zweifelhaft ist“.

---

<sup>1</sup> Atti R. Accad. dei Lincei. 17. (80) Rom. 1908.

<sup>2</sup> C. DOELTER: Handbuch der Mineralchemie Bd. I. p. 467. Dresden 1911–12.